

**CURABLE COMPOSITION****Publication number:** JP2000129146**Publication date:** 2000-05-09**Inventor:** DOI TAKAO; MATSUMOTO TOMOKO; WATABE TAKASHI; HAYASHI TOMOYOSHI**Applicant:** ASAHI GLASS CO LTD**Classification:****- international:** **C08L43/04; C08L101/10; C08L43/00; C08L101/00;**  
(IPC1-7): C08L101/10; C08L43/04**- European:****Application number:** JP19980301433 19981022**Priority number(s):** JP19980301433 19981022**Report a data error here****Abstract of JP2000129146**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a curable composition capable of improving curing properties without largely damaging softness and workability, remarkably shortening the time to attain the final strength even at a low temperature and manifesting sufficient adhesion in a short time by using a specific silicone compound. **SOLUTION:** This composition includes (A) a polymer including a hydrolysable group expressed by the formula:  $-\text{SiXaR}_{13-a}$  [R1 is a 1 to 20C (substituted) monovalent organic group; X is OH or a hydrolysable group; a is an integer of 1 to 3] and of which the integer a of the prescribed formula is 3 in a part or the whole of the prescribed polymer, (B) a curing catalyst and (C) (i) a low molecular weight silicone compound having a hydrolysable group expressed by the formula:  $-\text{SiX1bR}_{23-b}$  [R2 is the same as R1; X1 is X; b is an integer of 1 to 3] and a functional group and/or (ii) a reaction product of two or more kinds of the components (i) having respective functional groups capable of mutually reacting.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-129146

(P2000-129146A)

(43) 公開日 平成12年5月9日(2000.5.9)

|                           |      |                |            |
|---------------------------|------|----------------|------------|
| (51) Int.Cl. <sup>7</sup> | 識別記号 | F I            | テーマコード(参考) |
| C 0 8 L 101/10            |      | C 0 8 L 101/10 | 4 J 0 0 2  |
| 43/04                     |      | 43/04          |            |

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 16 頁)

|           |                           |          |                                            |
|-----------|---------------------------|----------|--------------------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願平10-301433              | (71) 出願人 | 000000044<br>旭硝子株式会社<br>東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 |
| (22) 出願日  | 平成10年10月22日(1998. 10. 22) | (72) 発明者 | 土居 孝夫<br>神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地<br>旭硝子株式会社内  |
|           |                           | (72) 発明者 | 松本 知子<br>神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地<br>旭硝子株式会社内  |
|           |                           | (72) 発明者 | 渡部 崇<br>神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地<br>旭硝子株式会社内   |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬化性組成物

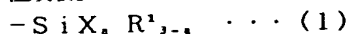
(57) 【要約】

【課題】 硬化性に優れた室温硬化性組成物を提供する。

【解決手段】 3つの加水分解性基がケイ素に結合した加水分解性ケイ素基を有する重合体、硬化触媒、およびアミノ基と加水分解性ケイ素基を有するケイ素化合物からなる硬化性組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】下記式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有する重合体であって、該重合体の一部または全部が式(1)のaが3である加水分解性ケイ素基を有する重合体である重合体(A)、硬化触媒(K)および下記低分子ケイ素化合物(L-1)および/または(L-2)からなるケイ素化合物(L)を含有する室温硬化性組成物。

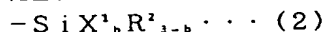


(式(1)中、 $\text{R}^1$ は炭素数1~20の置換または非置換の1価の有機基、Xは水酸基または加水分解性基、aは1、2または3を示す。ただし、 $\text{R}^1$ が複数個存在するときは、それらの $\text{R}^1$ は同じでも異なってもよく、Xが複数個存在するときは、それらのXは同じでも異なってもよい。)

ケイ素化合物(L)：

(L-1)：式(2)で表される加水分解性ケイ素基と官能基を有する低分子ケイ素化合物。

(L-2)：低分子ケイ素化合物(L-1)のうち、相互に反応しうる官能基を有する2種以上の低分子ケイ素化合物(L-1)を反応させて得られる反応生成物。



(式(2)中、 $\text{R}^2$ は炭素数1~20の置換または非置換の1価の有機基であり、 $\text{X}^b$ は水酸基または加水分解性基であり、bは1、2または3である。ただし、 $\text{R}^2$ が複数個存在するときは、それらの $\text{R}^2$ は同じでも異なってもよく、 $\text{X}^b$ が複数個存在するときは、それらのXは同じでも異なってもよい。)

【請求項2】重合体(A)の分子量が8000~50000である、請求項1記載の室温硬化性組成物。

【請求項3】重合体(A)が、式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン重合体(B)である、請求項1または2記載の室温硬化性組成物。

【請求項4】ポリオキシアルキレン重合体(B)の分子量分布 $M_w/M_n$ が1.7以下である、請求項3記載の室温硬化性組成物。

【請求項5】ポリオキシアルキレン重合体(B)が、開始剤の存在下、複合金属シアン化物錯体を触媒として環状エーテルを重合させて得られるポリオキシアルキレン重合体の末端に、式(1)で表される加水分解性ケイ素基を導入して得られる重合体である、請求項3または4記載の室温硬化性組成物。

【請求項6】ポリオキシアルキレン重合体(B)が、開始剤の存在下、環状エーテルを重合させて得られる、分子量分布 $M_w/M_n$ が1.7以下であるポリオキシアルキレン重合体の末端に、式(1)で表される加水分解性ケイ素基を導入して得られる重合体である、請求項3、4または5記載の室温硬化性組成物。

【請求項7】ポリオキシアルキレン重合体(B)が、さ

らに、重合性不飽和基含有単量体(C)を重合して得られる重合体(D)を含有する、請求項3、4、5または6記載の室温硬化性組成物。

【請求項8】ポリオキシアルキレン重合体(B)が、さらに、ポリオキシアルキレン重合体(B)中で重合性不飽和基含有単量体(C)を重合して得られる重合体(D)を含有する、請求項3、4、5または6記載の室温硬化性組成物。

【請求項9】重合性不飽和基含有単量体(C)の一部または全部が、重合性不飽和基を有し、かつ、グリンジル基および/または式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有する単量体である、請求項7または8記載の室温硬化性組成物。

【請求項10】重合体(A)の一部または全部が、式(1)中のaが1または2である加水分解性ケイ素基および式(1)中のaが3である加水分解性ケイ素基を併有する重合体である、請求項1、2、3、5、6、7、8または9記載の室温硬化性組成物。

【請求項11】重合体(A)が、式(1)中のaが1または2である加水分解性ケイ素基を有する重合体および式(1)中のaが3である加水分解性ケイ素基を有する重合体の両方を含有する、請求項1、2、3、5、6、7、8または9記載の室温硬化性組成物。

【請求項12】重合体(A)が、加水分解性ケイ素基として式(1)中のaが3である加水分解性ケイ素基のみを有する重合体である、請求項1、2、3、5、6、7、8または9記載の室温硬化性組成物。

【請求項13】ケイ素化合物(L)に含有される加水分解性ケイ素基以外の官能基がアミノ基、エポキシ基、メタクリロイル基、アクリロイル基、メルカプト基、尿素基、ビニル基、ハロゲン基から選ばれる官能基である、請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11または12記載の室温硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は湿分存在下で硬化する室温硬化性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】末端に加水分解性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン重合体は、硬化物がゴム弾性を有するという特徴を生かし被覆組成物・密封組成物などの用途に用いられている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】末端に加水分解性ケイ素基を有する各種の重合体を硬化させてシーリング材、接着剤などに使用する方法はよく知られており、工業的に有用な方法である。このような重合体のうち、特に主鎖がポリオキシアルキレンである重合体は、室温で液状であり、かつ硬化物が比較的低温でも柔軟性を保持し、シーリング材、接着剤などに利用する場合好ましい特性

を備えている。

【0004】そのような湿分硬化性の重合体としては、特公昭61-18582や特開平3-72527や特開平3-47825に記載されている、末端に加水分解性ケイ素基を有する重合体であって、伸びや柔軟性を保持するためにケイ素原子1つ当たり2つの加水分解性基が結合してなる加水分解性ケイ素基を有する重合体が知られているが、シーリング材や接着剤とした場合の硬化速度および、基材との接着性は必ずしも充分なものではなかった。

【0005】また特公昭58-10418や特公昭58-10430に記載されている、ケイ素原子1つ当たり3つの加水分解性基が結合してなる加水分解性ケイ素基を有する重合体であって、分子量が6000以下の比較的低分子量の重合体も知られているが、このような重合体は、末端ケイ素基の反応性がケイ素原子1つ当たり2つの加水分解性基の重合体と比較すると硬化速度は速くなっているものの、重合体の分子量が短いということから、伸びや柔軟性が不充分であり、かつ硬化性はいまだに充分速いというものではなかった。また、以上のようなこれまでに知られている重合体は、内部硬化性が悪いため短時間で充分な強度特性を発現する硬化物を得ることができないという問題があり、特に低温条件下ではその傾向が顕著であった。

【0006】以上のような硬化性の重合体はいずれも、シーリング材や接着剤として使用されるが、それ自身は構造上基材と大きな接着力を持たないため、基材との接着性を付与する目的で、いわゆるシランカップリング剤として知られる各種の化合物を接着性付与剤として使用することが一般に知られている。そのような例としては、特公昭62-35421や特開平9-12861に、メチルジメトキシシリル基末端のポリオキシアルキレン重合体と特定のアミノ基含有シランカップリング剤およびそれらとエポキシ基含有シランおよび／または（メタ）アクリロイル基含有シランとの反応物とメチルジメトキシシリル基末端の重合体とを配合して硬化性組成物とする例が記載されている。このような手法は確かに硬化物と被着体との接着性を向上させることが確認されているが、このような重合体とシランカップリング剤との組み合わせでは、ごく短時間に硬化して接着強度が発現するところまでは至っていない。

【0007】以上のような硬化性の組成物であって、ごく短時間に硬化して充分な接着強度を発現し、なおかつ硬化体が柔軟性を備えている組成物は特に、ある程度動く被着体どうしを接着するための接着剤として使用する場合には非常に好ましい特性を備えているが、これまでそのようなものは知られていなかった。

【0008】以上のように、加水分解性ケイ素基を有する重合体に対して、その柔軟性や作業性を大きく悪化させることなく硬化特性を改良でき、特に低温でも最終的

な強度に到達する時間を大幅に短縮でき、短時間で充分な接着強度が発現できる組成が望まれていた。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、特定のケイ素化合物を用いることにより、硬化性、特に接着性発現に至るまでの時間が短縮された室温硬化性組成物に関するものである。

【0010】下記式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有する重合体であって、該重合体の一部または全部が式(1)のaが3である加水分解性ケイ素基を有する重合体である重合体(A)、硬化触媒(K)および下記低分子ケイ素化合物(L-1)および／または(L-2)からなるケイ素化合物(L)を含有する室温硬化性組成物。

【0011】 $-SiX_aR^1_{3-a} \cdots (1)$

(式(1)中、 $R^1$ は炭素数1~20の置換または非置換の1価の有機基、Xは水酸基または加水分解性基、aは1、2または3を示す。ただし、 $R^1$ が複数個存在するときは、それらの $R^1$ は同じでも異なってもよく、Xが複数個存在するときは、それらのXは同じでも異なってもよい。)

【0012】ケイ素化合物(L)：(L-1)：式(2)で表される加水分解性ケイ素基と官能基を有する低分子ケイ素化合物。

【0013】(L-2)：低分子ケイ素化合物(L-1)のうち、相互に反応しうる官能基を有する2種以上の低分子ケイ素化合物(L-1)を反応させて得られる反応生成物。

【0014】 $-SiX^1_bR^2_{3-b} \cdots (2)$

(式(2)中、 $R^2$ は炭素数1~20の置換または非置換の1価の有機基であり、 $X^1$ は水酸基または加水分解性基であり、bは1、2または3である。ただし、 $R^2$ が複数個存在するときは、それらの $R^2$ は同じでも異なってもよく、 $X^1$ が複数個存在するときは、それらのXは同じでも異なってもよい。)

【0015】(重合体(A))本発明において、重合体(A)の主鎖としては、ポリオキシアルキレン、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリオレフィンなどが挙げられるが、本質的に主鎖がポリオキシアルキレンからなることが特に好ましい。以下、重合体(A)のうち主鎖がポリオキシアルキレンである重合体(以下、ポリオキシアルキレン重合体(B)という)について代表して説明する。

【0016】(ポリオキシアルキレン重合体(B))式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン重合体(B)は、たとえば特開平3-47825、特開平3-72527、特開平3-79627などに提案されている。ポリオキシアルキレン重合体(B)は以下に述べるように、官能基を有するポリオキシアルキレン重合体を原料とし、その末端に有機基を介

してまたは介さずして加水分解性ケイ素基を導入して製造されることが好ましい。

【0017】原料ポリオキシアルキレン重合体としては、触媒の存在下かつ開始剤の存在下、環状エーテルなどを反応させて製造される水酸基末端のものが好ましい。開始剤としては1つ以上の水酸基を有するヒドロキシ化合物などが使用できる。環状エーテルとしてはエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、ヘキシレンオキシド、テトラヒドロフランなどが挙げられる。触媒としては、カリウム系化合物やセシウム系化合物などのアルカリ金属触媒、複合金属シアン化物錯体触媒、金属ボルフィリン触媒などが挙げられる。

【0018】本発明においては、原料ポリオキシアルキレン重合体として分子量8000～50000の高分子量のポリオキシアルキレン重合体を使用することが好ましい。したがってアルカリ触媒などを用いて製造した比較的分子量のポリオキシアルキレン重合体に塩化メチレンなどの多ハロゲン化合物を反応させることにより多量化して得られるポリオキシアルキレン重合体や複合金属シアン化物錯体触媒を用いて製造したポリオキシアルキレン重合体を使用することが好ましい。

【0019】また、特に重量平均分子量( $M_w$ )および数平均分子量( $M_n$ )の比 $M_w/M_n$ が1.7以下のポリオキシアルキレン重合体を使用することが好ましく、 $M_w/M_n$ は1.6以下であることがさらに好ましく、 $M_w/M_n$ は1.5以下であることが特に好ましい。

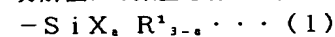
【0020】本発明の加水分解性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン重合体(B)はこのようなポリオキシアルキレン重合体を原料としてさらに末端基を変性して加水分解性ケイ素基とすることによって得られる。原料ポリオキシアルキレン重合体の $M_w/M_n$ が小さいほど、それを原料として得られるポリオキシアルキレン重合体(B)を硬化させた場合、弾性率が同じものでも硬化物の伸びが大きく高強度となり、かつ重合体の粘度が低くなり作業性に優れる。このようなポリオキシアルキレン重合体のなかでは特に複合金属シアン化物錯体を触媒として開始剤の存在下、アルキレンオキシドを重合させて得られるものが特に好ましく、そのようなアルキレンオキシド重合体の末端を変性して加水分解性ケイ素基としたものが最も好ましい。

【0021】複合金属シアン化物錯体としては亜鉛ヘキサシアノコバルテートを主成分とする錯体が好ましく、なかでもエーテルおよび/またはアルコール錯体が好ましい。その組成は本質的に特公昭46-27250に記載されているものが使用できる。この場合、エーテルとしてはエチレングリコールジメチルエーテル(グリラム)、ジエチレングリコールジメチルエーテル(ジグリラム)などが好ましく、錯体の製造時の取り扱いの点からグリラムが特に好ましい。アルコールとしてはt-ブタノールが好ましい。

【0022】原料ポリオキシアルキレン重合体の官能基数は2以上が好ましい。硬化物特性として柔軟性を大きくしたい場合には原料ポリオキシアルキレン重合体の官能基数は2または3が特に好ましい。良好な接着性や硬化性を得る場合には原料ポリオキシアルキレン重合体の官能基数は3～8が特に好ましい。原料ポリオキシアルキレン重合体としては、具体的にはポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレン、ポリオキシヘキシレン、ポリオキシテトラメチレンおよび2種以上の環状エーテルの共重合物が挙げられる。

【0023】特に好ましい原料ポリオキシアルキレン重合体は2～6価のポリオキシプロピレンポリオールであり、特にポリオキシプロピレンジオールとポリオキシプロピレントリオールである。また、下記(イ)や(ニ)の方法に用いる場合、アリル末端ポリオキシプロピレンモノオールなどのオレフィン末端のポリオキシアルキレン重合体も使用できる。

【0024】該ポリオキシアルキレン重合体(B)は、分子鎖の末端または側鎖に下記式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有する。



(式(1)中、 $\text{R}^1$ は炭素数1～20の置換または非置換の1価の有機基であり、Xは水酸基または加水分解性基であり、aは1、2または3である。ただし、 $\text{R}^1$ が複数個存在するときはそれらの $\text{R}^1$ は同じでも異なってもよく、Xが複数個存在するときはそれらのXは同じでも異なってもよい。)

【0025】式(1)で表される加水分解性ケイ素基は、通常有機基を介して、原料ポリオキシアルキレン重合体に導入される。すなわち、ポリオキシアルキレン重合体(B)は式(3)で表される基を有することが好ましい。



(式(3)中、 $\text{R}^0$ は2価の有機基、 $\text{R}^1$ 、X、aは上記に同じ。)

【0026】式(1)、(3)中 $\text{R}^1$ は炭素数1～20の置換または非置換の1価の有機基であり、好ましくは炭素数8以下のアルキル基、フェニル基またはフルオロアルキル基であり、特に好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基などである。 $\text{R}^1$ が複数個存在するときはそれらの $\text{R}^1$ は同じでも異なってもよい。

【0027】Xにおける加水分解性基としては、たとえばハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、アルケニルオキシ基、カルバモイル基、アミノ基、アミノオキシ基、ケトキシメート基などが挙げられる。

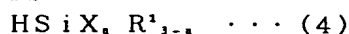
【0028】これらのうち炭素原子を有する加水分解性基の炭素数は6以下が好ましく、4以下が特に好ましい。好ましいXとしては炭素数4以下のアルコキシ基やアルケニルオキシ基、特にメトキシ基、エトキシ基、ブ

ロポキシ基またはプロベニルオキシ基が例示できる。またXが複数個存在するときはそれらのXは同じでも異なってもよい。

【0029】aは1、2または3である。重合体1分子中の加水分解性ケイ素基の数は1～8が好ましく、2～6が特に好ましい。

【0030】原料ポリオキシアルキレン重合体へ加水分解性ケイ素基を導入する方法は特に限定されないが、たとえば以下の(イ)～(ニ)の方法で導入できる。

【0031】(イ)水酸基を有するポリオキシアルキレン重合体の末端に、オレフィン基を導入した後、式(4)で表されるヒドロシリル化合物を反応させる方法。

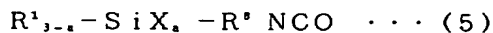


(式(4)中、 $\text{R}^1$ 、X、aは前記に同じ。)

【0032】オレフィン基を導入する方法としては、不飽和基および官能基を有する化合物を、水酸基を有するポリオキシアルキレン重合体の末端水酸基に反応させて、エーテル結合、エステル結合、ウレタン結合またはカーボネート結合などにより結合させる方法が挙げられる。アルキレンオキシドを重合する際に、アリルグリシジルエーテルなどのオレフィン基含有エポキシ化合物を添加して共重合させることにより原料ポリオキシアルキレン重合体の側鎖にオレフィン基を導入する方法も使用できる。

【0033】また、ヒドロシリル化合物を反応させる際には、白金系触媒、ロジウム系触媒、コバルト系触媒、パラジウム系触媒、ニッケル系触媒などの触媒を使用できる。塩化白金酸、白金金属、塩化白金、白金オレフィン錯体などの白金系触媒が好ましい。また、ヒドロシリル化合物を反応させる反応は、30～150℃、好ましくは60～120℃の温度で数時間行うことが好ましい。

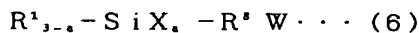
【0034】(ロ)水酸基を有するポリオキシアルキレン重合体の末端に式(5)で表される化合物を反応させる方法。



(式(5)中、 $\text{R}^1$ 、X、aは前記に同じ。 $\text{R}^2$ は炭素数1～17の2価炭化水素基。)

上記反応の際には、公知のウレタン化触媒を用いてもよい。また上記反応は20～200℃、好ましくは50～150℃の温度で数時間行うことが好ましい。

【0035】(ハ)水酸基を有するポリオキシアルキレン重合体の末端にトリレンジイソシアネートなどのポリイソシアネート化合物を反応させてイソシアネート基末端とした後、該イソシアネート基に式(6)で表されるケイ素化合物のW基を反応させる方法。



(式(6)中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、X、aは前記に同じ。Wは水酸基、カルボキシル基、メルカプト基およびアミノ基

(1級または2級)から選ばれる活性水素含有基。)

【0036】(ニ)水酸基を有するポリオキシアルキレン重合体の末端にオレフィン基を導入した後、そのオレフィン基と、Wがメルカプト基である式(6)で表されるケイ素化合物のメルカプト基を反応させる方法。

【0037】Wがメルカプト基である式(6)で表されるケイ素化合物としては、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルジメチルメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、などが挙げられる。

【0038】上記反応の際には、ラジカル発生剤などの重合開始剤を用いてもよく、場合によっては重合開始剤を用いることなく放射線や熱によって反応させてもよい。重合開始剤としては、たとえばパーオキシド系、アゾ系、またはレドックス系の重合開始剤や金属化合物触媒などが挙げられる。重合開始剤としては具体的には、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-2-メチルプロピロニトリル、ベンゾイルパーオキシド、t-アルキルパーオキシエステル、アセチルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシカーボネートなどが挙げられる。また上記反応は20～200℃、好ましくは50～150℃で数時間～数十時間行うことが好ましい。

【0039】(主鎖がポリオキシアルキレン重合体以外である場合)重合体(A)の主鎖が、ポリエステル、ポリカーボネートの場合、それぞれ水酸基末端のポリエステル、水酸基末端のポリカーボネートを原料として、ポリオキシアルキレン重合体(B)と同様の製法で製造できる。

【0040】主鎖がポリオレフィンの場合、ポリブタジエンポリオールや水添ポリブタジエンポリオールなどの水酸基末端のポリオレフィンを原料としてポリオキシアルキレン重合体(B)と同様の製法で製造できる。また、1, 4-ビス(1-クロロ-1-メチルエチル)ベンゼンを開始剤とし三塩化ホウ素を触媒としイソブチレンを重合させた後、脱塩化水素反応させて製造した、末端にイソプロベニル基を有するイソブチレン系重合体を原料として、ポリオキシアルキレン重合体(B)と同様の製法で製造できる。

【0041】(式(1)中のaが3である加水分解性ケイ素基)本発明における重合体(A)は一部または全部が「式(1)中のaが3である加水分解性ケイ素基」(以下、「加水分解性ケイ素基(E)」という)を有する重合体であることを要する。

【0042】「加水分解性ケイ素基(E)」としては、式(1)中のXが炭素数4以下のアルコキシ基である基、すなわち、炭素数4以下のアルコキシ基を有するトリアルコキシシリル基が特に好ましい。トリアルコキシシリル基を有する重合体は非常に反応性が高く、特に初

期の硬化速度が非常に速い。

【0043】通常、式(1)で表される加水分解性ケイ素基における加水分解反応においては、水との反応によりシラノール基を発生し( $-SiX + H_2O \rightarrow -SiOH + HX$ で表されるシラノール基発生反応)、さらに生じたシラノール基どうしが縮合、またはシラノール基と加水分解性ケイ素基を縮合してシロキサン結合を生じる反応(縮合反応)によって進むと考えられている。いったんシラノール基が発生した後は、縮合反応は順調に進むと考えられる。トリアルコキシシリル基は、アルキルジアルコキシシリル基またはジアルキルアルコキシシリル基と比較して、シラノール基発生反応の初期における反応速度がきわめて速い。したがって、本発明の硬化性組成物は、短時間で充分な強度特性を発現し、特に接着性発現に至るまでの時間が短いという効果を有すると考えられる。

【0044】またトリアルコキシシリル基のうち、炭素数が小さいアルコキシ基を有するトリアルコキシシリル基の方が、炭素数の大きいアルコキシ基を有するトリアルコキシシリル基よりもシラノール基発生反応の初期における反応速度が速いため好ましく、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基がより好ましく、トリメトキシシリル基がシラノール基発生反応の初期における反応速度がきわめて速いため最も好ましい。したがって、「加水分解性ケイ素基(E)」としてはトリメトキシシリル基であることが最も好ましい。また、重合体(A)中の、式(1)で表される加水分解性ケイ素基中における加水分解性ケイ素基(E)の割合は、用途、必要とする特性などに応じて変えうる。

【0045】重合体(A)が、該加水分解性ケイ素基として加水分解性ケイ素基(E)のみを有する重合体である場合、すなわち、重合体(A)における式(1)で表される加水分解性ケイ素基のほぼ100%(すなわち80~100%)が加水分解性ケイ素基(E)である場合には、硬化速度が大きいという効果があり、接着性発現に至る硬化性が特に優れた室温硬化性組成物が得られる。この場合、式(1)で表される加水分解性ケイ素基(E)の90~100%、特に95~100%が、加水分解性ケイ素基(E)であることが好ましい。

【0046】また、式(1)中のaが1または2である加水分解性ケイ素基と加水分解性ケイ素基(E)が混在している場合には、良好な伸び特性と速硬化性を両立しうる室温硬化性組成物が得られる。

【0047】この場合、重合体(A)における、式(1)で表される全加水分解性ケイ素基中の加水分解性ケイ素基(E)の割合が5~80%であることが好ましい。この割合を任意に変えることにより要求に応じた特性を自由に制御できる。すなわち加水分解性ケイ素基(E)の割合が5~50%のときは、硬化性を向上させるとともにシーリング材などで必要とされる良好な伸び

特性や柔軟性を提供できる。また加水分解性ケイ素基(E)の割合が50~80%のときは、弾性接着剤などに必要とされる伸び特性を充分に確保できかつ飛躍的に硬化性を改善できる。

【0048】また、式(1)で表される加水分解性ケイ素基中において加水分解性ケイ素基(E)以外の加水分解性ケイ素基は式(1)中のaが2の加水分解性ケイ素基であることが特に好ましい。炭素数4以下のアルコキシ基を有するジアルコキシアルキルシリル基であることが特に好ましい。ジメトキシメチルシリル基が最も好ましい。

【0049】式(1)中のaが1または2である加水分解性ケイ素基と加水分解性ケイ素基(E)が混在した、重合体(A)を得る方法には、たとえば、下記の方法(ホ)、(ヘ)があり、(ホ)、(ヘ)の方法を併用してもよい。

(ホ)重合体(A)として、式(1)中のaが1または2である加水分解性ケイ素基および加水分解性ケイ素基(E)を併有する重合体を使用する。

(ヘ)重合体(A)として、式(1)中のaが1または2である加水分解性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン重合体(B)および加水分解性ケイ素基(E)を有する重合体(A)の両方を使用する。

【0050】本発明における重合体(A)の分子量は、その使用される用途に応じて適当な値を選択できるが、重合体(A)の分子量は8000~50000であることが好ましい。

【0051】柔軟性が重視されるシーリング材などの用途には、分子量8000~50000の重合体が好ましい。分子量は、8000~25000であることが特に好ましく、12000~20000であることが最も好ましい。また強度が要求される接着剤などの用途には、分子量8000~30000の重合体が好ましい。8000より低い場合は硬化物が脆いものとなり30000を超える場合は高粘度のため作業性が著しく悪くなる。分子量は8000~20000であることがより好ましく、12000~20000であることが特に好ましい。

【0052】(重合性不飽和基含有単量体(C)を重合して得られる重合体(D))重合体(A)を必須成分とする、室温硬化性組成物は硬化性に優れる。本発明においては、重合体(A)のうち、ポリオキシアルキレン重合体(B)を使用する場合は、ポリオキシアルキレン重合体(B)が、さらに重合性不飽和基含有単量体(C)を重合して得られる重合体(D)を含有することが好ましい。重合体(D)を含有することにより、硬化反応の初期段階における接着性付与の効果、すなわち、接着強度を発現するまでの時間がきわめて短くなる効果が得られる。

【0053】重合性不飽和基含有単量体(C)の代表的

10

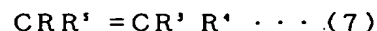
20

30

40

50

なものとしては、たとえば下記式(7)で示される化合物が挙げられるが、これらに限定されない。



(式(7)中、R、R<sup>1</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子または1価の有機基である。)

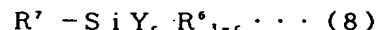
【0054】R、R<sup>1</sup>における有機基としては炭素数1～10の1価の置換または非置換の炭化水素基であることが好ましい。R、R<sup>1</sup>はそれぞれ水素原子であることがより好ましい。R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>における有機基は炭素数1～10の1価の置換または非置換の炭化水素基、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、シアノ基含有基、アルケニル基、アシルオキシ基、カルバモイル基、ビリジル基、グリシジルオキシ基またはグリシジルオキシカルボニル基であることが好ましい。R<sup>3</sup>は水素原子、ハロゲン原子または炭素数1～10の1価の置換または非置換の炭化水素基であることが特に好ましい。

【0055】重合性不飽和基含有単量体(C)の具体例としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、クロロスチレンなどのスチレン系単量体；アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ベンジル、メタクリル酸ベンジルなどのアクリル酸、メタクリル酸またはそのエステル、アクリルアミド、メタクリルアミドなどのアクリル系単量体；アクリロニトリル、2、4-ジシアノブテン-1などのシアノ基含有単量体；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのビニルエステル系単量体；ブタジエン、イソプレン、クロロブレンなどのジエン系単量体；ビニルグリシジリエーテル、アリルグリシジリエーテル、メタリルグリシジリエーテル、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートなどのグリシジル基含有単量体；およびこれら以外のオレフィン、不飽和エステル類、ハロゲン化オレフィン、ビニルエーテルなどが挙げられる。

【0056】重合性不飽和基含有単量体(C)は1種のみを使用してもよく2種以上を併用してもよい。シアノ基含有単量体、グリシジル基含有単量体またはスチレン系単量体を用いた場合、特にアクリロニトリル、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートまたはスチレンを用いた場合には、さらに優れた接着性や機械物性を発現しうるので好ましい。また、特に硬化後にゴム弾性を要する場合には、アクリル酸エステルを用いるのが好ましい。

【0057】重合性不飽和基含有単量体(C)として式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有する重合性単量体を使用できる。このような加水分解性ケイ素基を有する重合性単量体としては特に下記式(8)で表される

化合物が好ましい。



(式(8)中、R<sup>7</sup>は重合性不飽和基を有する1価の有機基であり、R<sup>6</sup>は炭素数1～20の置換または非置換の1価の有機基であり、Yは水酸基または加水分解性基であり、cは1、2または3である。ただし、R<sup>6</sup>が複数個存在するときはそれらのR<sup>6</sup>は同じでも異なってもよく、Yが複数個存在するときはそれらのYは同じでも異なってもよい。)

【0058】加水分解性ケイ素基を有する重合性単量体としては、加水分解性ケイ素基を有するビニル単量体、加水分解性ケイ素基を有するアクリル単量体などが挙げられる。具体的には下記のもの挙げられ、3-アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランが特に好ましい。

【0059】ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルメチルジクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、トリス(2-メトキシエトキシ)ビニルシランなどのビニルシラン類、3-アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシランなどのアクリロイルオキシシラン類、メタクリロイルオキシシラン類など。

【0060】これらの他にも、たとえばケイ素原子を2～30個有するポリシロキサン化合物であって炭素-炭素2重結合および加水分解性基と結合したケイ素原子を併有する化合物も加水分解性ケイ素基を有する重合性単量体として使用できる。

【0061】上記の加水分解性ケイ素基を有する重合性単量体は1種のみを使用してもよく、2種以上を併用してもよい。加水分解性ケイ素基を有する重合性単量体を用いる場合、この単量体は重合性不飽和基含有単量体(C)100重量部中、0.01～20重量部用いるのが好ましい。

【0062】重合性不飽和基含有単量体(C)の一部または全部は、重合性不飽和基を有し、かつ、グリシジル基および/または式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有する単量体であることが好ましい。

【0063】(重合体組成物)ポリオキシアルキレン重合体(B)が、さらに重合体(D)を含有する場合、ポリオキシアルキレン重合体(B)と重合体(D)とからなる重合体組成物は、以下に示す(ト)～(ル)の方法で製造できる。

【0064】(ト)ポリオキシアルキレン重合体(B)



とあらかじめ重合性不飽和基含有単量体(C)を重合して得られる重合体(D)を混合する方法。

(チ)ポリオキシアルキレン重合体(B)中において重合性不飽和基含有単量体(C)の重合を行う方法。

(リ)不飽和基を含有するポリオキシアルキレン重合体(F)中において重合性不飽和基含有単量体(C)の重合を行った後、重合体(F)中の残存する不飽和基を式(1)で表される加水分解性ケイ素基に変換する方法。変換方法は不飽和基に式(3)で表されるヒドロシリル化合物を反応させる方法が好ましい。

(ヌ)ポリオキシアルキレン重合体(B)の前駆体中において重合性不飽和基含有単量体(C)の重合を行った後、前駆体をポリオキシアルキレン重合体(B)に変換する方法。

(ル)溶剤または希釈剤の存在下で重合性不飽和基含有単量体(C)の重合を行った後、ポリオキシアルキレン重合体(B)と混合し、必要に応じて次いで溶剤または希釈剤を留去する方法。

【0065】溶剤は、重合性不飽和基含有単量体(C)の種類に応じて適宜選択しうる。希釈剤としては不飽和基含有ポリオキシアルキレン重合体(F)が好ましい。重合の際、溶剤または希釈剤中に不飽和基を含有するポリオキシアルキレン重合体(F)を存在させることもできる。

【0066】重合性不飽和基含有単量体(C)重合の際には、ラジカル発生剤などの重合開始剤を用いてもよく、場合によっては重合開始剤を用いることなく放射線や熱によって重合させてもよい。重合開始剤、重合温度、重合時間などについては、前記(二)で述べたのと同様である。

【0067】本発明において重合体(D)を用いる場合は、重量比でポリオキシアルキレン重合体(B)/重合体(D)が100/1~1/300となる範囲で使用されることが好ましい。100/1~1/100、さらに100/1~1/10の範囲で使用されるのが、作業性などの点で特に好ましい。

【0068】重合体(D)は、ポリオキシアルキレン重合体(B)中に、微粒子状に均一に分散していてもまた均一に溶解していてもよい。組成物の粘度や作業性を考慮した場合には微粒子状に均一に分散していることが好ましい。

【0069】本発明では重合体を硬化させるために硬化触媒(K)が必須である。硬化触媒(K)を使用しない場合、加水分解性ケイ素基の架橋反応の反応速度が充分でない。

【0070】硬化触媒の使用量としては、重合体(A)または重合体(A)と重合体(D)の合計100重量部に対し、0.001~10重量部の範囲で使用するのが好ましく、0.01~5重量部使用するのが特に好ましい。

【0071】硬化触媒(K)としては、チタン酸アルキルエステル塩、有機ケイ素チタン酸塩、およびジブチル錫ジラウレートなどのような各種金属のカルボン酸の塩、アセチルアセトナート錯体、アセト酢酸エステレート錯体、各種の酸および塩基物質が使用できる。具体的には、2-エチルヘキサン酸スズ、2-エチルヘキサン酸鉛やジアルキルスズジカルボン酸塩、ジブチルスズビスアセチルアセトナート、ジブチルスズオキシドとフタル酸ジ2-エチルヘキシル等のエステル化合物との反応物、ジブチルスズオキシドと酢酸等カルボン酸との反応物、などの金属塩、有機アミン、ジブチルアミン-2-エチルヘキソエートなどのようなアミン塩、などが挙げられる。これらの触媒は単独でまたは併用して使用できる。

【0072】本発明においては下記ケイ素化合物(L-1)および/または(L-2)からなるケイ素化合物(L)を使用する。下記ケイ素化合物(L)は、被着体に対する接着力を高め、プライマー処理をしなくとも強固な接着力を発現する組成物を得るために必須である。

【0073】ケイ素化合物(L)：

(L-1)：式(2)で表される加水分解性ケイ素基と官能基を有する低分子ケイ素化合物。

(L-2)：低分子ケイ素化合物(L-1)のうち、相互に反応しうる官能基を有する2種以上の低分子ケイ素化合物(L-1)を反応させて得られる反応生成物。

$-SiX^1R^2{}_b \cdots (2)$

(式(2)中、 $R^2$ は炭素数1~20の置換または非置換の1価の有機基であり、 $X^1$ は水酸基または加水分解性基であり、 $b$ は1、2または3である。ただし、 $R^2$ が複数個存在するときは、それらの $R^2$ は同じでも異なってもよく、 $X^1$ が複数個存在するときは、それらの $X^1$ は同じでも異なってもよい。)

【0074】低分子ケイ素化合物(L-1)において $R^2$ は前記Rと同様の群から選ばれる基であることが好ましい。 $X^1$ は前記Xと同様の群から選ばれる基であることが好ましい。低分子ケイ素化合物(L-1)は式

(2)で表される加水分解性ケイ素基を1個以上有すればよく、1個または2個有することが好ましい。低分子ケイ素化合物(L-1)の分子量は1000以下が好ましく、さらには500以下が好ましい。

【0075】低分子ケイ素化合物(L-1)が有する官能基は水酸基、メルカプト基、アミノ基、エポキシ基、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基およびウレタン基から選ばれる官能基であることが好ましい。アミノ基、エポキシ基、アクリロイルオキシ基およびメタクリロイルオキシ基から選ばれる官能基であることがより好ましい。低分子ケイ素化合物(L-1)は官能基を1個以上有すればよく、2個以上有していてもよい。

【0076】低分子ケイ素化合物(L-1)としては特に下記式(9)で表される化合物が好ましい。

【0077】 $Z-R^{10}-SiX^1_bR^2_{b-1}\cdots$  (9)

(式(9)中、 $R^{10}$ は炭素数1~20の2価の炭化水素基であり、Zは官能基または官能基を有する有機基(ただし、官能基部分で $R^{10}$ に結合)である。 $X^1$ 、b、 $R^2$ 前記に同じ。)

【0078】 $R^{10}$ は好ましくは炭素数2~6のアルキレン基とアルキル基を有していてもよいフェニレン基であり、エチレン基およびトリメチレン基がもっとも好ましい。

【0079】Zは前記官能基以外に、官能基を有する有機基(ただし、官能基部分で $R^{10}$ に結合)であってもよく、その例としてはアルキルアミノ基やフェニルアミノ基などのモノ置換アミノ基がある。有機基部分にさらに官能基を有していてもよく、その例としては2-アミノエチル置換アミノ基がある。

【0080】アミノ基を有するケイ素化合物としては、1級アミノ基を有するケイ素化合物が好ましい。なかでも1級アミノ基と2級アミノ基および/または3級アミノ基とを併有する化合物が特に好ましい。

【0081】アミノ基を有するケイ素化合物としては次の化合物が挙げられる。N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-(N-フェニルアミノ)プロピルトリエトキシシラン、N,N'-ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)エチレンジアミン、N-3-トリメトキシシリルプロピル-N'-2-アミノエチル-エチレンジアミン $H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ 、N-3-メチルジメトキシシリルプロピル-N'-2-アミノエチル-エチレンジアミン $H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_2(CH_3)$ 。

【0082】エポキシ基を有するケイ素化合物としては次の化合物が挙げられる。2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルトリエトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルトリエトキシシラン。

【0083】アクリロイルオキシ基を有するケイ素化合物としては次の化合物が挙げられる。3-アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロイルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン。

【0084】メタクリロイルオキシ基を有するケイ素化合物としては次の化合物が挙げられる。3-メタクリロ

イルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン。

【0085】メルカプト基を有するケイ素化合物としては次の化合物が挙げられる。3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン。

【0086】ウレタン基を有するケイ素化合物としてはイソシアネート基を有するケイ素化合物のイソシアネート基変性物が挙げられる。すなわち、3-イソシアナトプロピルトリエトキシシラン、3-イソシアナトプロピルメチルジメトキシシランなどのイソシアネート基を有するケイ素化合物とアンモニア、モノアミン、ポリアミン、モノオール、ポリオール、チオールなどの活性水素化合物との反応物である。アロファネート変性物やビュレット変性物でもよい。

【0087】低分子ケイ素化合物(L-1)としては上記したアミノ基を有するケイ素化合物、エポキシ基を有するケイ素化合物またはメタクリロイルオキシ基を有するケイ素化合物であることが好ましい。

【0088】低分子ケイ素化合物(L-2)は、低分子ケイ素化合物(L-1)のうち、相互に反応しうる官能基を有する2種以上の低分子ケイ素化合物(L-1)を反応させて得られる反応生成物(L-2)である。

【0089】好ましくは、アミノ基を有するケイ素化合物とエポキシ基またはメタクリロイルオキシ基を有するケイ素化合物との組み合わせであり、アミノ基とエポキシ基またはメタクリロイルオキシ基とを反応させることにより得られる反応生成物であることが特に好ましい。

【0090】この反応はアミノ基を有するケイ素化合物1モルに対しエポキシ基またはメタクリロイルオキシ基を有するケイ素化合物を0.2~5モルの割合で混合し、室温~180℃の温度範囲で窒素雰囲気下攪拌することによって容易に得られる。

【0091】上記ケイ素化合物(L)は重合体(A)または重合体(A)と重合体(D)の合計100重量部に対し、0.01~20重量部使用される。0.01重量部未満では期待される接着性が発現しにくく、20重量部を超えると硬化体の物性に悪影響を与える。

【0092】このようなアミノ基を含有するケイ素化合物は、重合体(A)と組み合わせて使用することで、得られた硬化性組成物の接着性を向上させるのみならず、硬化性組成物の硬化速度を高める効果も有する。

【0093】(室温硬化性組成物)本発明の室温硬化性組成物は、下記の添加剤を含むことも可能である。以下、添加剤について説明する。

【0094】(充填剤)充填剤としては公知の充填剤が使用できる。充填剤の使用量は重合体(A)または重合

体(A)と重合体(D)の合計100重量部に対して0.001~1000重量部、特に50~250重量部が好ましい。充填剤の具体例としては以下のものが挙げられる。これらの充填剤は単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

【0095】表面を脂肪酸または樹脂酸系有機物で表面処理した炭酸カルシウム、該炭酸カルシウムをさらに微粉末化した平均粒径1 $\mu$ m以下の膠質炭酸カルシウム、沈降法により製造した平均粒径1~3 $\mu$ mの軽質炭酸カルシウム、平均粒径1~20 $\mu$ mの重質炭酸カルシウムなどの炭酸カルシウム類、フュームドシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸およびカーボンブラック、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、焼成クレイ、クレイ、タルク、酸化チタン、ベントナイト、有機ベントナイト、酸化第二鉄、酸化亜鉛、活性亜鉛華、シラスパルーン、ガラスパルーン、木粉、バルブ、木綿チップ、マイカ、くるみ殻粉、もみ殻粉、グラファイト、アルミニウム微粉末、フリント粉末などの粉体状充填剤。石綿、ガラス繊維、ガラスフィラメント、炭素繊維、ケブラー繊維、ポリエチレンファイバーなどの繊維状充填剤。

【0096】(可塑剤)可塑剤としては公知の可塑剤が使用できる。可塑剤の使用量は重合体(A)または重合体(A)と重合体(D)の合計100重量部に対して0.001~1000重量部が好ましい。可塑剤の具体例としては以下のものが挙げられる。

【0097】フタル酸ジオクチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ブチルベンジルなどのフタル酸エステル類。アジピン酸ジオクチル、コハク酸ビス(2-メチルノニル)、セバシン酸ジブチル、オレイン酸ブチルなどの脂肪族カルボン酸エステル。ペンタエリスリトールエステルなどのアルコールエステル類。リン酸トリオクチル、リン酸トリクレジルなどのリン酸エステル類。エポキシ化大豆油、4,5-エポキシヘキサヒドロフタル酸ジオクチル、エポキシステアリン酸ベンジルなどのエポキシ可塑剤。塩素化パラフィン。2塩基酸と2価アルコールとを反応させてなるポリエステル類などのポリエステル系可塑剤。ポリオキシプロピレングリコールやその誘導体などのポリエーテル類、ポリ- $\alpha$ -メチルスチレン、ポリスチレンなどのスチレン系のオリゴマー類、ポリブタジエン、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、ポリクロロブレン、ポリイソブレン、ポリブテン、水添ポリブテン、エポキシ化ポリブタジエンなどのオリゴマー類などの高分子可塑剤。

【0098】(溶剤)また本発明の組成物を硬化性組成物として用いる場合、粘度の調整、組成物の保存安定性向上を目的として、溶剤を添加することもできる。溶剤の使用量は重合体(A)または重合体(A)と重合体(D)の合計100重量部に対して0.001~500重量部が好ましい。

【0099】溶剤としては脂肪族炭化水素類、芳香族炭

化水素類、ハロゲン化炭化水素類、アルコール類、ケトン類、エステル類、エーテル類、エステルアルコール類、ケトンアルコール類、エーテルアルコール類、ケトンエーテル類、ケトンエステル類、エステルエーテル類を使用できる。アルコール類は、本発明の組成物を長期に保存する場合、保存安定性が向上するので好ましい。アルコール類としては、炭素数1~10のアルキルアルコールが好ましく、メタノール、エタノール、イソプロパノール、イソペンチルアルコール、ヘキシルアルコールなどが特に好ましい。

【0100】(脱水剤)また本発明の硬化性組成物の貯蔵安定性をさらに改良するために、硬化性や柔軟性に悪影響を及ぼさない範囲で少量の脱水剤を添加できる。脱水剤の使用量は重合体(A)または重合体(A)と重合体(D)の合計100重量部に対して0.001~30重量部が好ましい。

【0101】具体的には、オルトギ酸メチル、オルトギ酸エチルなどのオルトギ酸アルキル、オルト酢酸メチル、オルト酢酸エチルなどのオルト酢酸アルキル、メチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシランなどの加水分解性有機シリコン化合物、加水分解性有機チタン化合物などを使用する。ビニルトリメトキシシラン、テトラエトキシシランがコスト、効果の点から特に好ましい。

【0102】(チキソ性付与剤)また垂れ性の改善のためチキソ性付与剤を使用してもよい。このようなチキソ性付与剤としては水添ひまし油、脂肪酸アミドなどが用いられる。

【0103】(老化防止剤)また、老化防止剤としては、一般に用いられている酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤が適宜用いられる。ヒンダードアミン系、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、ベンゾエート系、シアノアクリレート系、アクリレート系、ヒンダードフェノール系、リン系、硫黄系の各化合物を適宜使用できる。

【0104】(その他)また塗料の密着性や表面タックを長期にわたり改善する目的で、空気酸化硬化性化合物や光硬化性化合物を添加できる。空気酸化硬化性化合物の使用量は重合体(A)または重合体(A)と重合体(D)の合計100重量部に対して0.001~50重量部、光硬化性化合物の使用量は重合体(A)または重合体(A)と重合体(D)の合計100重量部に対して0.001~50重量部が好ましい。

【0105】このような空気酸化硬化性化合物としては桐油、アマニ油などに代表される乾性油や、該化合物を変性して得られる各種アルキッド樹脂、乾性油により変性されたアクリル系重合体、シリコーン樹脂、ポリブタジエン、炭素数5~8のジエンの重合体や共重合体などのジエン系重合体、さらには該重合体や共重合体の各種

変性物（マレイン化変性、ボイル油変性など）などが挙げられる。光硬化性化合物としては、多官能アクリレート類が通常用いられる。その他、顔料には酸化鉄、酸化クロム、酸化チタンなどの無機顔料およびフタロシアニンブルー、フタロシアニングリーンなどの有機顔料が挙げられる。

【0106】本発明の室温硬化性組成物は、シーラント、防水材、接着剤、コーティング剤などに使用でき、特に硬化物自体の十分な凝集力と被着体への動的追従性が要求される用途に好適である。

【0107】

【実施例】製造例1～23で製造した重合体（P1～23）を用いて、硬化物を作製した実施例および比較例を以下に示す。なお部とは重量部を示す。製造例1～13において、水酸基価換算分子量とは、原料である水酸基を有するポリオキシアルキレン重合体の水酸基価から換算した分子量を示す。 $M_w/M_n$ はゲルパーミエーションクロマトグラフにより溶媒としてテトラヒドロフランを用いて測定した値である。検量線はポリオキシアルキレンポリオールを用いて作成した。製造例14～23においては、分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフにより溶媒としてテトラヒドロフランを用いて測定した。検量線はポリスチレンを用いて作成した。

【0108】（製造例1）グリセリンを開始剤とし亜鉛ヘキサシアノコバルテート-グライム錯体触媒の存在下プロピレンオキシドを反応させて得られた水酸基価換算分子量17000、かつ $M_w/M_n=1.3$ のポリオキシプロピレントリオールにナトリウムメトキシドのメタノール溶液を添加し、加熱減圧下メタノールを留去して末端水酸基をナトリウムアルコキシドに変換した。次に塩化アリルを反応させた。未反応の塩化アリルを除去し、精製して、アリル基末端ポリプロピレンオキシドを得た（これを重合体U1とする。）。残存する水酸基を水酸基価の測定法で分析したところ0.01ミリモル/gであった。重合体U1に対しヒドロシリル化合物であるトリメトキシシランを白金触媒の存在下反応させ、末端に平均2.3個のトリメトキシシリル基を有する重合体P1を得た。

【0109】（製造例2）プロピレングリコールを開始剤とし亜鉛ヘキサシアノコバルテート-グライム錯体触媒の存在下プロピレンオキシドを反応させて得られた水酸基価換算分子量17000、かつ $M_w/M_n=1.3$ のポリオキシプロピレングリコールを用い、製造例1と同様の方法で末端にアリル基を有するポリプロピレンオキシドを得た（残存する水酸基は0.01ミリモル/g）。この反応物に対しヒドロシリル化合物であるトリメトキシシランを白金触媒の存在下反応させ、末端に平均1.5個のトリメトキシシリル基を有する重合体P2を得た。

【0110】（製造例3）ソルビトールを開始剤とし亜

鉛ヘキサシアノコバルテート-グライム錯体触媒の存在下プロピレンオキシドを反応させて得られた水酸基価換算分子量15000、かつ $M_w/M_n=1.3$ のポリオキシプロピレンヘキサオールを用い、製造例1と同様の方法で末端にアリル基を有するポリプロピレンオキシドを得た（残存する水酸基は0.01ミリモル/g）。この反応物に対しヒドロシリル化合物であるトリメトキシシランを白金触媒の存在下反応させ、末端に平均4.5個のトリメトキシシリル基を有する重合体P3を得た。

10 【0111】（製造例4）製造例1で製造した重合体U1に対し、ヒドロシリル化合物であるメチルジメトキシシランとトリメトキシシランとをモル比にして30対70の割合に混合した混合物を白金触媒の存在下反応させ、末端に平均0.7個のメチルジメトキシシリル基と平均1.6個のトリメトキシシリル基を併有する重合体P4を得た。

20 【0112】（製造例5）製造例1で製造した重合体U1に対し、シリル化合物である3-メルカプトプロピルトリメトキシシランを、重合開始剤である2,2'-アゾビス-2-メチルプロピロニトリルを用いて反応させ、末端に平均2.3個のトリメトキシシリル基を有する重合体P5を得た。

30 【0113】（製造例6）グリセリンを開始剤として亜鉛ヘキサシアノコバルテート触媒を用いてプロピレンオキシドの重合を行い、水酸基価換算分子量17000、かつ $M_w/M_n=1.3$ のポリオキシプロピレントリオールを得た後、精製した。これにイソシアネートプロピルトリメトキシシランを加え、ウレタン化反応を行い両末端をトリメトキシシリル基に変換して、分子量18000の重合体P6を得た。

【0114】（製造例7）製造例1で製造した重合体U1に対し、ヒドロシリル化合物であるメチルジメトキシシランを白金触媒の存在下反応させ、末端に平均2.3個のメチルジメトキシシリル基を有する重合体P7を得た。

40 【0115】（製造例8）製造例7でヒドロシリル化合物としてメチルジメトキシシランの代わりにメチルジエトキシシランを使用する以外は製造例7と同様に行い、末端に平均2.3個のメチルジエトキシシリル基を有する重合体P8を得た。

50 【0116】（製造例9）プロピレングリコールを開始剤とし亜鉛ヘキサシアノコバルテート-グライム錯体触媒の存在下プロピレンオキシドを反応させて得られた水酸基価換算分子量7000、かつ $M_w/M_n=1.2$ のポリオキシプロピレングリコールを用い、製造例1と同様の方法で末端にアリル基を有するポリプロピレンオキシドを得た（残存する水酸基は0.01ミリモル/g）。この反応物に対しヒドロシリル化合物であるメチルジメトキシシランを白金触媒の存在下反応させ、末端に平均1.5個のメチルジメトキシシリル基を有する重

合体P9を得た。

【0117】（製造例10）プロピレングリコールを開始剤とし亜鉛ヘキサシアノコバルテート・グライム錯体触媒の存在下プロピレンオキシドを反応させて得られた水酸基価換算分子量7000、かつ $M_n/M_w = 1.2$ のポリオキシプロピレングリコールを用い、製造例1と同様の方法で末端にアシル基を有するポリプロピレンオキシドを得た（残存する水酸基は0.01ミリモル/g）。この反応物に対しヒドロシリル化合物であるトリメトキシシランを白金触媒の存在下反応させ、末端に平均1.5個のトリメトキシシリル基を有する重合体P10を得た。

【0118】（製造例11）水酸化カリウム触媒を用いて得られた水酸基価換算分子量3000のポリオキシプロピレングリコールにナトリウムメトキシドのメタノール溶液を添加し、加熱減圧下メタノールを留去して末端水酸基をナトリウムアルコキシドに変換した。次にクロロプロモetanと反応させて高分子量化を行った後、続いて塩化アリルを反応させた。未反応の塩化アリルを除去し、精製して、末端にアリルオキシ基を有するポリプロピレンオキシド（ $M_n/M_w = 1.9$ ）を得た（残存する水酸基は0.01ミリモル/g）。これにヒドロシリル化合物であるトリメトキシシランを白金触媒の存在下に反応させて末端に平均1.5個のトリメトキシシリル基を有する分子量7000の重合体P11を得た。

【0119】（製造例12）水酸化カリウム触媒を用いて得られた水酸基価換算分子量6000、かつ（ $M_n/M_w = 1.9$ ）のポリオキシプロピレングリコールを用い、製造例1と同様の方法で末端にアリルオキシ基を有するポリプロピレンオキシドを得た（残存する水酸基は0.01ミリモル/g）。これにヒドロシリル化合物であるトリメトキシシランを白金触媒の存在下に反応させて、末端に平均1.5個のトリメトキシシリル基を有する重合体P12を得た。

【0120】（製造例13）製造例1で製造した重合体U1に対し、ヒドロシリル化合物であるトリエトキシシランを白金触媒の存在下反応させ、末端に平均2.3個のトリエトキシシリル基を有する重合体P13を得た。

【0121】（実施例1～12および比較例1～4）重合体P1～P13のうち表1～3に示す重合体100部に対し、炭酸カルシウム100部、タレ止め剤1部、N-（2-アミノエチル）-3-アミノプロピルトリメトキシシラン2部、硬化触媒としてジブチルスズビスアセチルアセトナート2部、3級ヒンダードアミン系光安定剤1部、およびヒンダードフェノール系酸化防止剤1部を添加して、均一な混合物とし、以下に示す測定法でサンプルを作製し、引張剪断強度の経時変化を追跡した。実施例5に関してはP1/P7=7/3（重量比）で混合した混合物100部を用いた。結果を表1～3に示す。

【0122】＜引張剪断強度測定法＞アセトンでよく拭いた25mm巾のアルミニウム板2枚の間に上記組成物を厚さが1mm厚、接着面積が25mm巾×25mm長となるように塗布し、スペーサーを使用して5℃で一定時間（6時間、24時間、3日間）保持後、50mmのヘッドスピードで2枚のアルミニウム板の両端を引張り、それぞれ剪断強度を測定した。単位：kg/cm<sup>2</sup>。

【0123】（実施例13および比較例5）重合体P1またはP7の100部に対し、炭酸カルシウム100部、タレ止め剤1部、N-（2-アミノエチル）-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン1部、3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン1部、硬化触媒としてジブチルスズオキシドとフタル酸ジ-2-エチルヘキシルエステルとの反応物2部、3級ヒンダードアミン系光安定剤1部、およびヒンダードフェノール系酸化防止剤1部を添加して均一な混合物とし、上記と同様にサンプルを作製し、引張剪断強度の経時変化を追跡した。結果を表2～3に示す。

【0124】（実施例14および比較例6）重合体P1またはP7の100部に対し、炭酸カルシウム100部、タレ止め剤1部、3-アミノプロピルメチルジメトキシシランおよび3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランをあらかじめ等モル混合して100℃に3時間加熱した後冷却しておいたもの2部、ジブチルスズオキシドと酢酸の等モルから加熱脱水して製造したスズ化合物とラウリルアミンの3/1（重量比）混合物2部、3級ヒンダードアミン系光安定剤1部、およびヒンダードフェノール系酸化防止剤1部を添加して、均一な混合物とし、上記と同様にサンプルを作製し引張り剪断強度の経時変化を追跡した。結果を表2～3に示す。

【0125】なお、表1～3中のシラン化合物欄のA、B、Cは以下の内容を表す。

A：N-（2-アミノエチル）-3-アミノプロピルトリメトキシシラン。

B：N-（2-アミノエチル）-3-アミノプロピルメチルジメトキシシランおよび3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン。

C：3-アミノプロピルメチルジメトキシシランおよび3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランの反応物。

【0126】また「-＊」は、硬化不良のため測定不可能を表し、重合体末端基欄のTMはトリメトキシシリル基、DMはメチルジメトキシシリル基、TEはトリエトキシシリル基、DEはメチルジエトキシシリル基を表す。

【0127】（製造例14）特開平1-170681に記載された方法に基づき1,4-ビス（1-クロロ-1-メチルエチル）ベンゼンを開始剤として三塩化ホウ素

を触媒としてイソブチレンを重合させた後脱塩化水素して製造した両末端に約92%の割合でイソプロペニル基を有する分子量が約5000のイソブチレン系重合体に塩化白金酸を触媒としてトリクロロシランを90℃12時間で反応させ、さらにオルトギ酸メチルとメタノールを反応させることで末端にトリメトキシシリル基を有するポリイソブチレン系重合体P14を得た。

【0128】(製造例15) 特開平1-170681に記載された方法に基づき、4-ビス(1-クロロ-1-メチルエチル)ベンゼンを開始剤として三塩化ホウ素を触媒としてイソブチレンを重合させた後脱塩化水素して製造した両末端に約92%の割合でイソプロペニル基を有する分子量が約5000のイソブチレン系重合体に塩化白金酸を触媒としてメチルジクロロシランを90℃12時間で反応させ、さらにオルトギ酸メチルとメタノールを反応させることで末端にメチルジメトキシシリル基を有するポリイソブチレン系重合体P15を得た。

【0129】(製造例16) 末端に水酸基を有する水添ポリブタジエン(ポリテールHA、三菱化学社製)の末端水酸基に対して90モル%の3-イソシアネートプロピルトリメトキシシランを反応させて、末端にトリメトキシシリル基を有する水添ポリブタジエン重合体P16を得た。

【0130】(製造例17) 末端に水酸基を有する水添ポリブタジエン(ポリテールHA、三菱化学社製)の末端水酸基に対して90モル%の3-イソシアネートプロピルメチルジメトキシシランを反応させて、末端にメチルジメトキシシリル基を有する水添ポリブタジエン重合体P17を得た。

【0131】(実施例15~17および比較例7、8) 重合体P14~P17のうち、表4に示す重合体100部に対し、炭酸カルシウム100部、高沸点炭化水素系溶剤(日本石油化学製ハイゾール)75部、硫酸ナトリウム水和物5部、タレ止め剤1部、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルトリメトキシシラン2部、硬化触媒としてオクチル酸スズ2部とラウリルアミン0.7部の混合物、3級ヒンダードアミン系光安定剤1部、およびヒンダードフェノール系酸化防止剤1部を添加して、均一な混合物とし、実施例1~12に示したのと同様の試験を行った。なお実施例17はP14とP15を2/3(重量比)で混合した混合物100部を使用した。結果を表4に示す。なお、表4中の記号は表1~3と同様の意味を表す。

【0132】(製造例18) 重合体P1の100gを攪拌機つきの反応器に入れて100℃に加熱し、そこへ滴下ロートから、アクリロニトリル15gとスチレン15gおよび2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.3gの溶液を攪拌しながら3時間かけて添加した。さらに2時間100℃で加熱攪拌を続けてから、減圧下で脱気操作を行い、白濁状の重合体混合物P18を得た。

【0133】(製造例19) 原料を重合体P1(トリメトキシシリル基末端)の代わりに重合体P7(メチルジメトキシシリル基末端)を使用すること以外は、製造例18と同様にして重合体混合物P19を製造した。

【0134】(製造例20) 重合体P1の50gおよび重合体P7の50gを攪拌機つきの反応器にいれ、トルエン50gを加えて希釈した。この混合物を100℃に加熱し、アクリロニトリル20g、スチレン20g、グリシジルメタクリレート5g、および3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン2gに、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.3gを溶解した溶液を3時間かけて攪拌下滴下した。滴下終了後さらに2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.2gのトルエン溶液を30分かけて滴下した後、100℃で3時間加熱攪拌した。得られた混合物から100℃減圧下でトルエンを留去して、白濁状の重合体混合物P20を得た。

【0135】(製造例21) 原料を重合体P1とP7の混合物に代えて重合体P7(メチルジメトキシシリル基末端)を使用すること以外は、製造例20と同様にして白濁状の重合体混合物P21を製造した。

【0136】(製造例22) 重合体P13の100gを攪拌機つきの反応器にいれた。これを100℃に加熱し、スチレン5g、メタクリル酸メチル10g、メタクリル酸ブチル7g、メタクリル酸オクタデシル2g、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン18g、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.5gを溶解した溶液を3時間かけて攪拌下滴下した。滴下終了後さらに2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.2gのトルエン溶液を30分かけて滴下した後、100℃で3時間加熱攪拌した。得られた混合物から100℃減圧下でトルエンを留去して、白濁状の重合体混合物P22を得た。

【0137】(製造例23) 製造例1で製造した重合体Uに対し、ヒドロシリル化合物であるメチルジエトキシシランを白金触媒の存在下反応させ、末端にトリエトキシシリル基を有する重合体を得た。その重合体を重合体P13の代わりに使用し、製造例22と同様の方法で重合性モノマーの重合を行い、白濁状の重合体混合物P23を得た。

【0138】(実施例18~20および比較例9~12) 重合体P18~P23のうち、表5に示す重合体100部に対し、炭酸カルシウム100部、高沸点炭化水素系溶剤(日本石油化学製ハイゾール)75部、硫酸ナトリウム水和物5部、タレ止め剤1部、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルトリメトキシシラン2部、硬化触媒としてオクチル酸スズ2部とラウリルアミン0.7部の混合物、3級ヒンダードアミン系光安定剤1部、ヒンダードフェノール系酸化防止剤1部を添加して、均一な混合物とし、実施例1~12に示したのと同様の試験を行った。結果を表5に示す。なお、表

5中の記号は表1～3と同様の意味を表す。

\*【表1】

【0139】

\*

|                               | 実施<br>例1 | 実施<br>例2 | 実施<br>例3 | 実施<br>例4  | 実施<br>例5  | 実施<br>例6 | 実施<br>例7 |
|-------------------------------|----------|----------|----------|-----------|-----------|----------|----------|
| 重合体                           | P1       | P2       | P3       | P4        | P1/P7     | P5       | P6       |
| 重合体の<br>末端基                   | TM       | TM       | TM       | TM/<br>DM | TM/<br>DM | TM       | TM       |
| シラン化<br>化合物                   | A        | A        | A        | A         | A         | A        | A        |
| 剪断強度<br>(kg/cm <sup>2</sup> ) |          |          |          |           |           |          |          |
| 6時間後                          | 2.3      | 1.9      | 3.0      | 1.9       | 2.0       | 2.2      | 2.4      |
| 24時間後                         | 7.6      | 6.3      | 8.0      | 6.8       | 6.2       | 6.4      | 7.0      |
| 3日後                           | 12.7     | 11.2     | 12.9     | 11.8      | 12.1      | 12.7     | 12.5     |

【0140】

※ ※【表2】

|                               | 実施<br>例8 | 実施<br>例9 | 実施<br>例10 | 実施<br>例11 | 実施<br>例12 | 実施<br>例13 | 実施<br>例14 |
|-------------------------------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 重合体                           | P10      | P11      | P12       | P13       | P13       | P1        | P1        |
| 重合体の<br>末端基                   | TM       | TM       | TM        | TE        | TE        | TM        | TM        |
| シラン<br>化合物                    | A        | A        | A         | A         | B         | B         | C         |
| 剪断強度<br>(kg/cm <sup>2</sup> ) |          |          |           |           |           |           |           |
| 6時間後                          | 0.9      | 1.2      | 0.5       | 1.6       | 1.6       | 1.2       | 1.5       |
| 24時間後                         | 3.4      | 4.3      | 2.8       | 5.5       | 5.5       | 3.5       | 4.0       |
| 3日後                           | 8.5      | 7.8      | 5.6       | 11.5      | 11.5      | 10.5      | 12.5      |

【0141】

【表3】

|                               | 比較<br>例1 | 比較<br>例2 | 比較<br>例3 | 比較<br>例4 | 比較<br>例5 | 比較<br>例6 |
|-------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 重合体                           | P7       | P1       | P8       | P9       | P7       | P7       |
| 重合体の<br>末端基                   | DM       | TM       | DE       | DM       | DM       | DM       |
| シラン<br>化合物                    | A        | 無添<br>加  | A        | A        | B        | C        |
| 剪断強度<br>(kg/cm <sup>2</sup> ) |          |          |          |          |          |          |
| 6時間後                          | -*       | 0.5      | -*       | -*       | -*       | -*       |
| 24時間後                         | 2.1      | 2.6      | 1.5      | 0.5      | 1.2      | 1.0      |
| 3日後                           | 8.0      | 4.2      | 7.5      | 4.3      | 7.5      | 7.2      |

【0142】

【表4】

|                               | 実施<br>例15 | 実施<br>例16 | 実施<br>例17 | 比較<br>例7 | 比較<br>例8 |
|-------------------------------|-----------|-----------|-----------|----------|----------|
| 重合体                           | P14       | P16       | P14/P15   | P15      | P17      |
| 重合体の<br>末端基                   | TM        | TM        | TM/<br>DM | DM       | DM       |
| シラン化<br>化合物                   | A         | A         | A         | A        | 無添加      |
| 剪断強度<br>(kg/cm <sup>2</sup> ) |           |           |           |          |          |
| 6時間後                          | 2.3       | 1.9       | 1.5       | -*       | 0.5      |
| 24時間後                         | 7.6       | 6.3       | 5.2       | 2.1      | 2.6      |
| 3日後                           | 12.7      | 11.2      | 10.5      | 8.0      | 4.2      |

20

30

\*【0143】

【表5】

|                               | 実施<br>例18 | 実施<br>例19 | 実施<br>例20 | 比較<br>例9 | 比較<br>例10 | 比較<br>例11 | 比較<br>例12 |
|-------------------------------|-----------|-----------|-----------|----------|-----------|-----------|-----------|
| 重合体                           | P18       | P20       | P22       | P18      | P19       | P21       | P23       |
| 重合体の<br>末端基                   | TM        | TM/<br>DM | TE        | TM       | DM        | DM        | DE        |
| シラン化<br>化合物                   | A         | A         | A         | 無添加      | A         | A         | A         |
| 剪断強度<br>(kg/cm <sup>2</sup> ) |           |           |           |          |           |           |           |
| 6時間後                          | 3.5       | 4.2       | 2.9       | 1.5      | -*        | -*        | -*        |
| 24時間後                         | 9.5       | 10.6      | 8.5       | 5.1      | 2.5       | 2.6       | 2.5       |
| 3日後                           | 16.8      | 18.8      | 17.5      | 9.3      | 11.5      | 12.5      | 10.9      |

\*



【0144】

\* 組成物はきわめて硬化性に優れるという特徴を有する。

【発明の効果】以上示したように、本発明の室温硬化性\*

---

フロントページの続き

(72)発明者 林 朋美  
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地  
旭硝子株式会社内

F ターム(参考) 4J002 AA031 BB201 BC032 BC092  
BF012 BF022 BG042 BG052  
BG062 BG102 BG122 BL012  
BL022 BQ002 CD192 CF271  
CG001 CH051 EC076 EE046  
EN006 EX017 EX067 EX077  
EX087 EZ046 FD010 FD020  
FD030 FD090 FD146 FD157  
FD200 FD340